

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/067474 A1

(51) 国際特許分類: C04B 35/50, 35/44

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/000750

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 27 日 (27.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 神島化学工業株式会社 (KONOSHIMA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府 大阪市 中央区高麗橋 4 丁目 2 番 7 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳谷 高公 (YANAGITANI, Takagimi) [JP/JP]; 〒769-1101 香川県 三豊郡 詫間町詫間 3 5 0 0-2 Kagawa (JP). 八木 秀

喜 (YAGI, Hideki) [JP/JP]; 〒769-1501 香川県 三豊郡 豊中町大字比地大 8 7 0-1-2 0 6 Kagawa (JP).

(74) 代理人: 塩入 明, 外 (SHIOIRI, Akira et al.); 〒659-0093 兵庫県 芦屋市 船戸町 4 番 1-4 0 9 号室 Hyogo (JP).

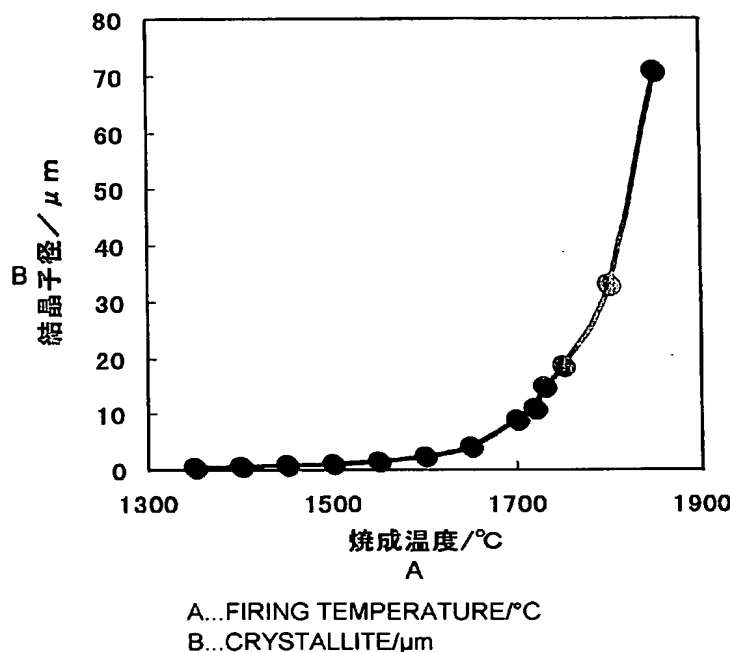
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: RARE EARTH GARNET SINTERED COMPACT

(54) 発明の名称: 希土類ガーネット焼結体とその製造方法



(57) Abstract: A rare earth garnet sintered compact which is produced by subjecting a rare earth garnet powder such as YAG to a pre-sintering, sintering the pre-sintered product by HIP, and annealing the sintered product at 1100 °C to 1600 °C in a whole oxygen atmosphere under a whole pressure of 4.5 MPa or more, and has an average crystallite diameter of 0.9 to 9 μm, an optical loss coefficient of 0.002 cm⁻¹ or less and a strain of a transmitted wave of 0.05 λ cm⁻¹ or less.

[続葉有]



GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則
4.17(iv))

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

1
明細書

希土類ガーネット焼結体とその製造方法

5 技術分野

この発明は、YAGレーザ等のレーザ材料やミラー、プリズムなどの光学材料の多結晶希土類ガーネット焼結体と、その製造に関する。なおYAGはイットリウムアルミニウムガーネットの略で、組成は $Y_3Al_5O_{12}$ である。

10 技術背景

YAG等の多結晶焼結体を、シンチレータなどの光学材料に用いることが提案されている。例えば、Greskovichらは、 Y_2O_3 67mol% - Eu_2O_3 3mol% - Gd_2O_3 30mol%の組成の希土類酸化物成形体を、1625℃で4時間水素雰囲気中で予備焼結し、次いで170MPaのAr雰囲気中1650℃で1時間HIP(ホット・アイソスタティック・プレッシング)し、さらに1850℃で2時間ウェット水素雰囲気中で再焼結することを開示している (USP5013, 696)。

予備焼結により得られる希土類酸化物焼結体は理論密度の97-99%の密度を有し、焼結体はHIPによりさらに緻密化して気孔が減少する。HIPでは焼結体は平均結晶子径の増加が顕著ではなく、HIP後の平均結晶子径は2~4 μm と報告されている。再焼結により、焼結体は平均結晶子径が25 μm 以上に増加し、粒成長を利用して気孔が押し出され、焼結体の透明度が増す。再焼結後の焼結体は、 $2.93cm^{-1}$ の光損失係数を有すると報告されている。

Ikesueらは、Ndを添加したYAG焼結体の製造を報告している (J. Am. Ceram. Soc. 79[7]1927-1933(1996))。YAG成形体は1600℃で3時間真空中で予備焼結され、1500~1700℃で3時間、9.8または196MPaでHIPされ、次いで真空中1750℃で20時間再焼結される。YAGには焼結助剤として SiO_2 が添加され、HIP後の再焼結により焼結体の平均結晶子径は50 μm 以上となる。また再焼結により、HIPのArに由来すると見られる気孔が生成することを報告している。

- これらの従来技術では、HIP温度よりも高い温度で再焼結することにより、焼結体の粒子径を増加させて気孔を排出している。即ち粒成長の過程で粒界が移動すると、それに連れて気孔も移動し、焼結体の表面まで気孔を移動させることができる。しかしながら周知のように、粒子径の増加により焼結体の強度は低下し、加工性が低下する。またGreskovichらの焼結体での、 2.93cm^{-1} の光損失係数はシンチレータ用には充分でも、レーザ材料には不適當である。Ikesueらは再焼結により気孔を完全に除去することは難しく、逆に再焼結時に気孔が発生することを報告している。焼結体中の気孔は光散乱の原因となり、気孔を有する焼結体はレーザ材料には不適切である。
- 次にセラミックス焼結体をレーザ材料に用いる場合、その利点は透過波面歪みを小さくできる点にあると考えられる。透過波面歪みは、位相の揃った単色光をレーザ材料を透過させた際の波面の不均一さを示す量で、透過波面歪みの原因は結晶内の転移などにあると考えられるので、単結晶よりも結晶子径の小さなセラミックス焼結体の場合、転移を粒界に逃がして解消し、透過波面歪みを小さくできる可能性がある。なお単結晶の場合、透過波面歪みは 0.1λ 程度である。

発明の概要

この発明の目的は、光損失が小さく、透過波面歪みが小さく、かつ加工性の高い多結晶ガーネット焼結体と、その製造方法を提供することにある。

この発明の希土類ガーネット焼結体は、ホット・アイソスタティック・プレスing (HIP) 後に、加圧含酸素雰囲気中でアニールされ、平均結晶子径が $0.9\sim 9\mu\text{m}$ 、光損失係数が 0.002cm^{-1} 以下、透過波面歪みが $0.05\lambda\text{cm}^{-1}$ 以下である。

この発明の希土類ガーネット焼結体の製造方法では、希土類ガーネット粉体の成形体を予備焼結し、得られた予備焼結体をホット・アイソスタティック・プレスing (HIP) によりHIP焼結体とし、得られたHIP焼結体を 4.5MPa 以上の圧力の含酸素雰囲気中で、そして例えばHIP温度以下の温度で、アニールする。これにより、平均結晶子径が $0.9\sim 9\mu\text{m}$ 、光損失係数が 0.002cm^{-1} 以下、透過波面歪みが

0.05 λ cm^{-1} 以下の焼結体を得られる。

好ましくは、前記アニールでの含酸素雰囲気中の酸素分圧が900KPa以上である。

特に好ましくは、前記アニールの温度が1100～1600℃、最も好ましくは1100℃～1550℃、前記アニールでの含酸素雰囲気中の全圧が4.5MPa以上で、HIP温度は1600℃以上である。

ここに、希土類は原子番号57のLaから原子番号71のLuまでの元素を意味し、ガーネットを $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ と表記した場合、B元素はAlやGa等の3価の金属で、A元素は少なくともその一部、例えば50atm%以上が希土類元素である。

この発明では、予備焼結とHIPとを施されたガーネット焼結体を、加圧含酸素
10 雰囲気中でアニールする。このアニールを再焼結ということがある。HIP後のガー
ネット焼結体は一般に着色しているが、含酸素雰囲気でのアニールにより焼結体
は酸化(この酸化を、以下では再酸化という)され、着色は失われる。なお、本来
有色の元素(例えばErやHo等)を用いた場合には、その着色が維持されること
は業界関係者には広く知られているとおりである。アニール時の酸素分圧は例え
15 ば900KPa(8.9atm)以上とし、高い酸素分圧でのアニールにより焼結体を十分に再
酸化し、光損失を小さくする。アニールは例えばHIP温度以下で行われるので、
アニール過程での結晶子径の増加は無視し得る。そしてHIPでは平均結晶子径が9
 μm 以下の焼結体を得ることができる。このため、平均結晶子径が0.9～9 μm と
比較的小さい焼結体を得られ、粒成長による焼結体強度の低下を防止し、焼結体
20 の加工性が低下するのを防止できる。

アニールは加圧雰囲気で行われ、例えばアニール時の全圧を4.5MPa以上とし、
これによってアニール時に気孔が生成するのを防止する。アニール時に気孔が生
成するプロセスは、アニールによる加熱により焼結体の結晶子の格子がゆるみ、
これに伴って結晶子中に固溶していたAr等の原子が気孔を形成するものと思われ
25 る。ここで加圧下にアニールすることにより、気孔を不安定にし、気孔の生成を
防止する。いわば圧力により、気孔を押し潰す。

発明者の経験によると、希土類ガーネット焼結体の光損失を小さくする手法は
2つある。1つの手法では、HIP後に高温で再焼結して、粒成長を利用し気孔を

排出し、かつ高温での再焼結により不純物を結晶子中に固溶させる。この場合、レーザ材料に適した焼結体の平均結晶子径は例えば $30\mu\text{m}$ 以上となる。

他の手法では、HIP後に例えばHIP温度以下の温度で加圧下にアニールし、加圧により気孔の生成を防止し、小さな平均結晶子径の焼結体を得る。この場合、焼結体での平均結晶子径を $0.9\sim 9\mu\text{m}$ とすることが適切である。また加圧下でのアニールは、不純物の粒界への析出を防止し、不純物による光損失を防止するものと推定される。不純物の析出があれば、光損失係数は大きな値となるはずであるが、加圧下でのアニールで、 0.002cm^{-1} 以下の光損失係数を得ることができる。不純物の析出を伴えば、このような小さな光損失係数は考えられない。そこで加圧下でのアニールは、不純物の粒界への析出を防止する効果を伴うものと推定した。

次に、発明者の知見によると、加圧下でのアニールで得られた、平均結晶子径が小さな焼結体では、透過波面歪みが小さく、HIP温度よりも高い温度での再焼結で得られた焼結体では透過波面歪みが大きい。透過波面歪みの原因として考えられるのは、結晶子中の転移であり、転移が粒界まで移動できれば転移は解消する。このことから、平均結晶子径の増加を抑制することにより転移を少なくできるものと予想される。発明者の知見では、平均結晶子径が $9\mu\text{m}$ 以下と $30\mu\text{m}$ 以上とに透過波面歪みが $0.05\lambda\text{cm}^{-1}$ となる領域があり、その間の平均結晶子径が $10\sim 20\mu\text{m}$ の領域では透過波面歪みは $0.05\lambda\text{cm}^{-1}$ を越える。このように透過波面歪みの平均結晶子径への依存性は複雑である。

レーザ材料、即ちレーザ発振用の材料は、例えばNd, Er, Cr, Tm, Ho, Yb等が添加されたYAGであるが、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_3\text{O}_5$ のようなディスオーダー結晶や、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 等でも良い。また、活性イオン無添加のYAGや $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等は、無色透明なレンズやミラー、プリズム等との材料となる。 SiO_2 やCaO, MgO等の焼結助剤は添加しても良い。

図面の簡単な説明

図1は、予備焼結体を 147MPa のAr中、 $1350^\circ\text{C}\sim 1850^\circ\text{C}$ で5時間HIP処理した焼結体

の、平均結晶子径を示す特性図である。

図 2 は、予備焼結体を147MPaのAr中1450℃で、0.5～100時間HIP処理した焼結体の、平均結晶子径を示す特性図である。

図 3 は、予備焼結体を147MPaのAr中1800℃で、0.5～100時間HIP処理した焼結体の、平均結晶子径を示す特性図である。

図 4 は、光損失係数の測定系を示す。

実施例

原料粉末

- 10 0.5mol／リットルの高純度塩化イットリウム水溶液15リットルと、0.5mol／リットルの高純度塩化アルミニウム水溶液25リットルを混合し、YAG組成の混合溶液とした。アンモニア水によりpHを8.2に調整した、2mol／リットルの炭酸水素アンモニウム水溶液40リットル中に、YAG組成の混合溶液を1.5リットル／分の速度で滴下した。この際、YAG組成の混合溶液と、炭酸水素アンモニウム水溶液は
- 15 共に32℃に維持した。滴下の途中でのpHの最小値は7.0で、滴下終了後約3時間でpHは定常値の7.95に達した。滴下終了後、32℃で48時間養生した後、濾過、水洗を6回繰り返して、YAG前駆体を得た。得られたYAG前駆体は、大気中1200℃で5時間仮焼され、粉碎されて、原料粉末となった。この粉末のBET比表面積値は
- 20 14.6m²／g、レーザ散乱法による平均粒子径(2次粒子径)は0.22μmであった。また2μm以上の凝集粒子は認められなかった。

成形

- 分散剤等の有機助剤を所定量のアルコールに分散させ、原料粉末を加えて、ナイロンポット及びナイロンボールを用いて、約20時間混合した。得られたスラリー
- 25 は真空脱泡機で約30分間脱泡処理され、加圧鑄込成形装置により石膏型に約490KPa(約5kgf／cm²)の圧力で圧入され、大きさが50×250×15mmの成形体となった。

予備焼結

得られた成形体は、室温で充分乾燥され、酸素気流中30℃/hrの昇温速度で、750℃で100時間脱脂された。脱脂後の成形体密度は理論密度との比で61.5%であった。成形体は真空炉で1500℃の温度で2時間予備焼結され、昇温速度は400℃/hr、真空度は 10^{-3} Torr以下であった。得られた予備焼結体の密度は、理論密度との比で、アルキメデス法による測定で、99.4%であった。焼結体の切断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であることが判明した。予備焼結は還元雰囲気中または真空中で行われ、酸素雰囲気中で行うと、HIPやアニールを実施例と同様に行っても、光損失の大きな焼結体しか得られなかった。

10 HIP

予備焼結体はHIPにより処理された。HIPは、例えばAr雰囲気147MPa（一般的には10～250MPa）で、1350℃～1850℃の温度範囲で、1～100時間の範囲で行った。昇温速度は例えば500℃/hr、降温速度は例えば200℃/hrとした。得られた焼結体の平均結晶子径を図1～図3に示す。1720℃以上のHIPにより平均結晶子径は15 $0\mu\text{m}$ 以上に増加し、1400℃以下のHIPでは平均結晶子径は $0.6\mu\text{m}$ 以下で、 $0.9\sim 9\mu\text{m}$ の平均結晶子径の焼結体を得るには、HIP温度は1450～1700℃が好ましい。1450℃で $0.9\mu\text{m}$ 以上の平均結晶子径を得るにはHIP時間は5時間以上が必要で、HIP時間は5時間以上、例えば100時間以下が好ましい。

HIPの過程で、不純物は結晶子中に固溶し、気孔も消滅する。またHIP温度を1700℃以下とすることにより、平均結晶子径を $9\mu\text{m}$ 以下にする。HIP後の焼結体は暗灰色を呈し、発明者は、この呈色は予備焼成とHIPによりYAGが還元されたことによるものと推定した。

アニール

25 HIP焼結体を、HIP炉で雰囲気をAr- O_2 などの含酸素雰囲気に変更し、HIPに続けてアニールした。なおHIP焼結体を放冷した後に、再度加熱してアニールしても良い。アニール温度はHIP温度(HIPでの最高温度)以下とし、好ましくはHIP温度よりも低い温度、例えば50℃以上低い温度とし、好ましいアニール温度は1100℃

～HIP温度よりも50℃低い温度である。アニール時の雰囲気では、酸素分圧が900 KPa以上が好ましく、全圧は4.5MPa以上が好ましい。また雰囲気中の酸素濃度は少なくとも1vol%以上が好ましい。アニール過程で温度を定常に保つ温度をアニール温度とし、温度を定常に保つ時間をアニール時間とする。アニール時間は30分～100時間が好ましく、実施例では3時間とした。

加圧した含酸素雰囲気中のアニールにより、焼結体は再酸化されて無色透明となり、光損失係数が 0.02cm^{-1} 以下に激減すると共に、透過波面歪みも $0.05\lambda\text{cm}^{-1}$ 以下に減少した。アニール温度をHIP温度以下とすると、アニールでの平均結晶子径の増加はわずかで、特にアニール温度をHIP温度よりも50℃以上低くすると、アニールでの平均結晶子径の増加は観察されなかった。HIP温度よりも高温でのアニールでは、焼結体での粒成長が生じ、光損失や透過波面歪みが増加し、焼結体の強度を低下させた。

HIP後の焼結体の結晶子には、Ar等のガスが固溶しているものと推定される。一旦固溶したガスは、加熱により結晶格子を緩めない限り、固溶したままであると推定される。加圧下でアニールすることにより、結晶子中に固溶しているガスの分離を防止し、気孔の発生を防止した。

雰囲気が還元性や中性の雰囲気から含酸素雰囲気に変更され、しかも焼結体が加熱されていると、結晶子中に固溶している不純物が粒界に析出することが考えられる。例えば、不純物が結晶子中に固溶し続けるかどうかは、周囲の雰囲気に依存すると考えることができる。しかし加圧下でのアニールでは光損失係数が小さな焼結体を得られ、不純物の析出に伴う光損失は確認されなかった。

評価

アニール後の焼結体に対して、平均結晶子径、光損失係数、透過波面歪み並びに焼結体の加工性を測定した。

平均結晶子径：

平均結晶子径は、Journal of American Ceramic Society 55[2]109(1972)に準

じて、測定された。得られた焼結体の表面を平面研削盤で平坦とした後、 $6\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、次いで $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した。鏡面研磨した試料を 1300°C で2時間、例えば空气中で熱処理して、粒界腐食を起こさせた。この試料の表面写真をSEMないし光学顕微鏡で撮影し、この写真上に、ランダムに5本の直線5
線を引いた。各直線上の両端部に存在する粒界から粒界までの距離(L_{mm})と、その間に存在する粒子(グレイン)の数 N を求めた。平均粒子径(μm)は、次式により計算された5つの値の平均値として求めた。なおHIP後の各粒子は明瞭な結晶面を持ち、単結晶から構成されるので、粒子径を結晶子径と見なす。

$$\text{平均粒子径} = 1.56 \times 1000 \times L/N/\text{拡大倍率}$$

10

光損失係数：

図4は光損失係数の測定装置を示す。光源(YAGレーザないしHe-Neレーザ)からのレーザ光は、図示しないレンズとスリット11で平行光とされ、試料12を透過して、フォトダイオードを用いたパワーメータ13で受光される。得られた受光強度15
は、試料表面での反射や散乱の影響と、試料内部での光損失の影響とを受けている。そこで厚さが 0.2mm の試料(表面での反射や散乱の影響補正用)と、厚さが 10cm 以上の試料(焼結体内部での光損失の測定用)の2つの試料を用いた。各試料の両端面は、平行度(完全に平行な状態からの誤差)を30秒以下とし、研磨により平坦度を $\lambda/10$ 以下(λ は測定波長)、表面粗さ(R_a)を 0.5nm 以下とした。損失係数20
の測定では、光源にYAGレーザの $1.06\mu\text{m}$ 線を用いたが、 633nm のHe-Neレーザ光を用いても、定性的に同等の結果が得られた。

薄い方の試料を用い、 $I' / I_0 = (1 - \alpha)^2$ から試料表面での損失係数 α を求めた。次に厚い方の試料を用い、

$$I / I_0 = (1 - \alpha)^2 \exp(-\beta L) / \{1 - \alpha^2 \exp(-2\beta L)\}$$

25 から焼結体内部での光損失係数 β を求めた。 I_0 は入射光の強度、 I' 、 I は透過光の強度、 L は試料の厚さである。なお焼結体内部での光損失は、主として気孔や不純物による散乱に起因する。

透過波面ひずみ：

透過波面歪みは、損失係数の測定に用いた10cm以上の厚さの試料により、フィゾー干渉計(ZYGO社製、GPI-XP)で測定した。

5 焼結体の加工性：

40×12×0.5mmの焼結体試料の40×12mmの面を両面とも鏡面研磨した後、ダイサーで40mm長さの方向に20mm/minのスピードで6回切り込み、長さまたは幅が0.2mmを越えるチップングの個数を測定した。チップングの個数を、加工性の指標とした。

10

結果：

YAG試料について、アニール条件の影響を表1に、HIP条件の影響を表2に示す。YAG以外の試料として、原料水溶液中での塩化イットリウムの50mol%を塩化ガドリニウムに代えた試料(試料41)、塩化イットリウムを塩化エルビウムに代えた試料(試料42)、塩化ルテチウムに代えた試料(試料43)を調製した。YAG以外の試料での結果を表3に示す。YAGにはNd, Er, Cr, Tm, Ho, Yb等を添加しても良く、またアルミニウムに代えてGa等を用いても良い。

15

20

表1からアニール雰囲気として、4.5MPa以上の全圧(好ましくは250MPa以下)、少なくとも1vol%以上で900KPa以上で全圧以下の酸素分圧が好ましいことが分かる。またアニール温度として、1000℃以上、好ましくは1100℃以上で、HIP温度以下、好ましくはHIP温度よりも50℃以上低い温度、例えば1100～1550℃が好ましいことが分かる。

25

表2から、平均結晶子径が0.9～9μm、特に1～5μmで損失係数も透過波面歪みも小さくなるが、平均結晶子径が10μmを越えると透過波面歪みが増し、30μm以上で再度透過波面歪みが小さくなることが判明する。そして加工性は、平均結晶子径を増すと、低下した。

表3から、YAG以外の試料でも同様の結果が得られることが分かる。

表1 アニール条件の影響

	圧力	ガス組成	アニール条件	平均結晶子径	損失係数	透過波面歪	
	単位	×98KPa	O ₂ /Ar	℃×hr	μ m	1/cm	1/cm
5	試料1	50	20／80	1300×3	2.3	0.001	0.008λ
	試料2	200	20／80	1600×3	2.5	0.0008	0.005λ
	試料3	500	20／80	1300×3	2.3	0.0004	0.006λ
	試料4	1000	20／80	1300×3	2.3	0.0007	0.007λ
	試料5	1500	20／80	1300×3	2.3	0.0002	0.005λ
10	試料6	200	20／80	1550×3	2.3	0.0008	0.005λ
	試料7	2000	20／80	1100×3	2.3	0.0002	0.005λ
	試料8	1000	1／99	1300×3	2.3	0.0007	0.007λ
	試料9	1000	20／80	1300×1	2.3	0.001	0.008λ
15	試料10	大気中	大気	1300×3	2.3	0.006	0.089λ
	試料11	20	20／80	1500×3	2.3	0.005	0.090λ
	試料12	40	20／80	1600×3	2.6	0.003	0.012λ
	試料13	1000	Ar	1600×3	2.4	>1	
	試料14	1000	20／80	1750×3	15.2	0.0021	0.082λ

20 * 試料10～14は比較例.

* 試料組成はYAGで、測定波長は1.06μm(以下同じ).

* 予備焼結は1500°C、真空中で2時間、HIPは1600°C, 147MPaで5時間.

* アニール時間は3時間.

表2 (HIP条件の影響)

	HIP条件	平均結晶子径	損失係数	透過波面歪	加工性	
単位	°C×hr	μ m	1/cm	1/cm	個	
5	試料21	1450× 5	0.9	0.0011	0.006 λ	0
	試料22	1500× 5	1	0.0005	0.007 λ	0
	試料23	1550× 5	1.5	0.0007	0.008 λ	0
	試料 4	1600× 5	2.3	0.0007	0.007 λ	0
10	試料24	1650× 5	4.2	0.0004	0.006 λ	0
	試料25	1700× 5	8.9	0.0007	0.016 λ	0
	試料26	1450× 10	1.1	0.0012	0.009 λ	0
	試料27	1450× 20	1.4	0.0014	0.008 λ	0
	試料28	1450× 50	1.8	0.0009	0.008 λ	0
	試料29	1450× 100	2.3	0.0009	0.006 λ	0
15	試料30	1800× 0.5	8.6	0.0004	0.026 λ	0
	試料31	1350× 5	0.5	>1	—	0
	試料32	1400× 5	0.6	>1	—	0
	試料33	1720× 5	10.9	0.0002	0.082 λ	0
20	試料34	1750× 5	18.5	0.0008	0.075 λ	4
	試料35	1800× 5	33.1	0.0008	0.012 λ	12
	試料36	1800× 10	42.9	0.0005	0.009 λ	29
	試料37	1800× 50	65.9	0.0017	0.010 λ	多数
	試料38	1800× 100	90.1	0.0008	0.020 λ	多数

* 試料31～38は比較例.

25 * 予備焼結は1500°C、真空中で2時間、アニール条件は98MPa, O₂20vol%/Ar80vol%, 1300°C, 3時間.

* HIP雰囲気はAr147Mpa.

表 3 (YAG以外の試料)

単位		HIP条件	平均結晶子径	損失係数	透過波面歪	加工性
		°C×hr	μm	1/cm	1/cm	個
5	試料41 Y _{1.5} Gd _{1.5} Al ₅ O ₁₂	1700×5	8.5	0.0002	0.012λ	0
	試料42 Er ₃ Al ₅ O ₁₂	1700×5	8.8	0.0002	0.008λ	0
	試料43 Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	1700×5	7.8	0.0002	0.005λ	0

* 予備焼結は1500°C、真空中で2時間、アニール条件は98MPa, O₂20vol%/Ar80vol%,

10 1300°C, 3時間.

請求の範囲

1. ホット・アイソスタティック・プレッシング(HIP)後に、加圧含酸素雰囲気中でアニールされた、

5 平均結晶子径が $0.9 \sim 9 \mu\text{m}$;

光損失係数が 0.002cm^{-1} 以下 ;

透過波面歪みが $0.05 \lambda \text{cm}^{-1}$ 以下の希土類ガーネット焼結体。

2. 希土類ガーネット粉体の成形体を予備焼結し ;

得られた予備焼結体をホット・アイソスタティック・プレッシング(HIP)によ

10 りHIP焼結体とし ;

得られたHIP焼結体を 4.5MPa 以上の圧力の含酸素雰囲気中でアニールすることにより ;

平均結晶子径が $0.9 \sim 9 \mu\text{m}$ 、光損失係数が 0.002cm^{-1} 以下、透過波面歪みが $0.05 \lambda \text{cm}^{-1}$ 以下の焼結体とする、希土類ガーネット焼結体の製造方法。

15 3. 前記アニールでの含酸素雰囲気の酸素分圧が 900KPa 以上で、アニール温度がHIP温度以下であることを特徴とする、請求の範囲第2項の希土類ガーネット焼結体の製造方法。

4. 前記アニールの温度が $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ 、前記アニールでの含酸素雰囲気の全圧が 4.5MPa 以上であることを特徴とする、請求の範囲第3項の希土類ガーネット

20 焼結体の製造方法。

1 / 2

図 1

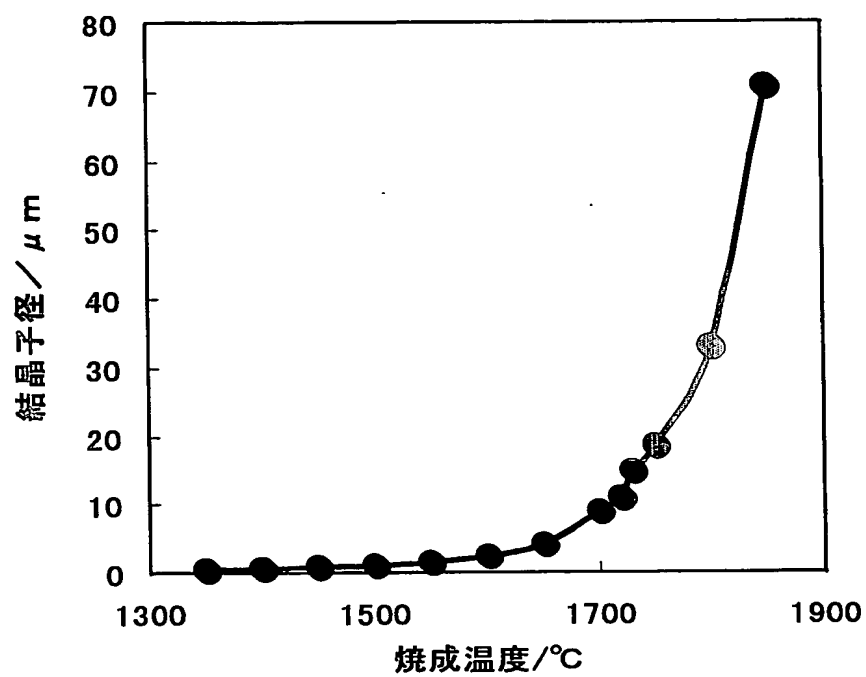
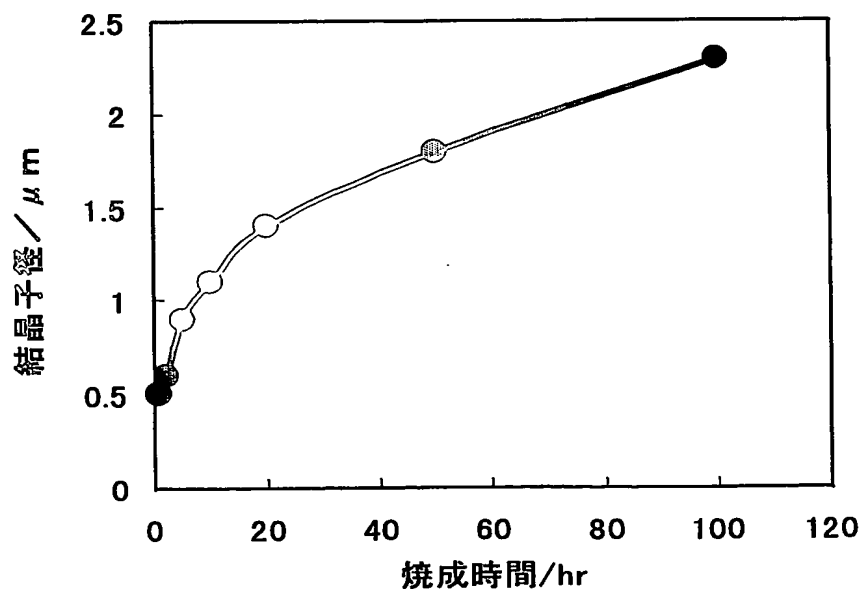


図 2



2 / 2

図 3

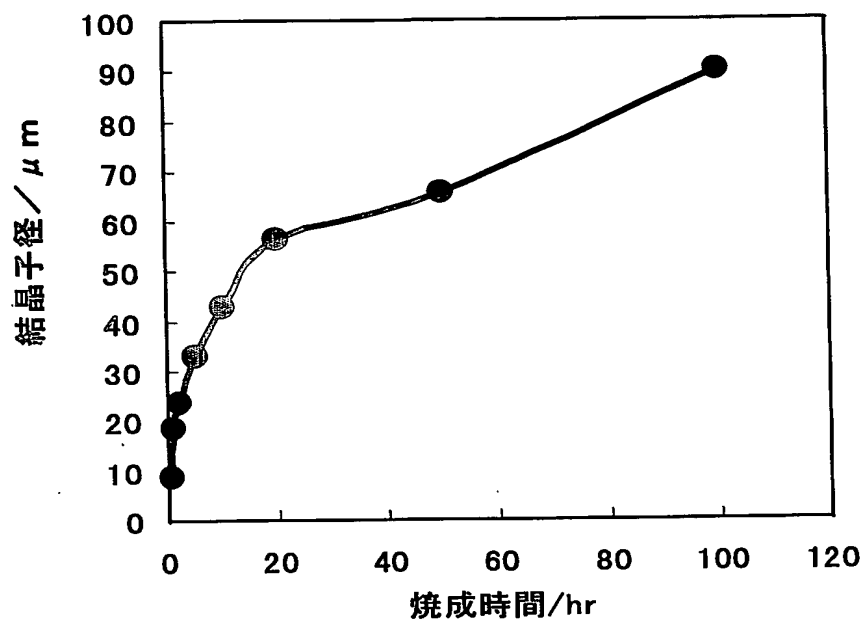
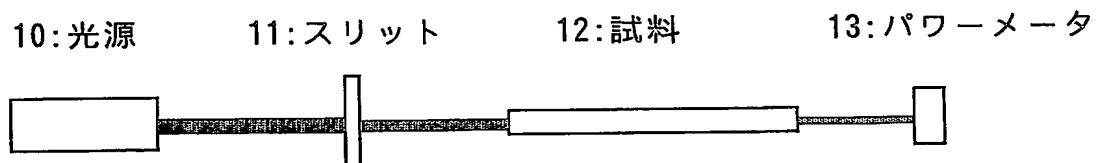


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/50, 35/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/50, 35/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-158660 A (Kamishima Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-4
A	US 5075267 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 December, 1991 (24.12.91), Claims; column 2, line 63 to column 3, line 14 & JP 2-229764 A Claims; page 2, lower right column, line 17 to page 3, upper left column, line 11 & EP 385510 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April, 2003 (17.04.03)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-89225 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Par. Nos. [0026], [0029], [0030] (Family: none)	1-4
A	JP 11-130428 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 18 May, 1999 (18.05.99), Par. No. [0026] (Family: none)	1-4
A	JP 2001-158620 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Par. No. [0010] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/50, 35/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/50, 35/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-158660 A (神島化学工業株式会社) 2001.06.12, 特許請求の範囲, 【0015】段落 (ファミリーなし)	1-4
A	U S 5075267 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 1991.12.24, 特許請求の範囲, 第2欄第63行-第3欄第14行 & J P 2-229764 A, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄 第17行-第3頁左上欄第11行 & E P 385510 A1	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.04.03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

- 深草 祐一



4 T

9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 1 - 8 9 2 2 5 A (住友化学工業株式会社) 2001. 04. 03, 【0026】 , 【0029】 , 【0030】 段落 (ファミリーなし)	1 - 4
A	J P 1 1 - 1 3 0 4 2 8 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1999. 05. 18, 【0026】 段落 (ファミリーなし)	1 - 4
A	J P 2 0 0 1 - 1 5 8 6 2 0 A (信越化学工業株式会社) 2001. 06. 12, 【0010】 段落 (ファミリーなし)	1 - 4